

## イソキノリンの空気酸化

その他（別言語等） のタイトル	On the Air Vapor Phase Oxidation of Isoquinoline
著者	小松 藤男
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	3
号	1
ページ	61-80
発行年	1958-07-10
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3115">http://hdl.handle.net/10258/3115</a>

# イソキノリンの空気酸化

小 松 藤 男

## On the Air Vapor Phase Oxidation of Isoquinoline

Fujio Komatsu

### Abstract

In relation to the air catalytic vapor phase oxidation of Quinoline, to utilize the high temperature tar bases, the air vapor phase oxidation of isoquinoline without or with catalysts was carried out. The main- and by-products were cinchomeronic acid as the materials of isonicotinic acid, and phthalic acid or pyridine. In general, in non catalytic oxidation, maximum yield of cinchomeronic acid was 34%, and in catalytic oxidation, vanadium pentoxide and molybdenum trioxide with pumice stone as carrier were not so catalytic. Mixtures of vanadium pentoxide and molybdenum trioxide with pumice stone as carrier were effective to produce pyridine, maximum yield of pyridine was 48% in optimum conditions which space velocity was 42000 c.c./c.chr and air theoretical flow velocity, 9 at 400°C, and so catalytic that decarboxylation of cinchomeronic acid had happened. Mixtures of vanadium pentoxide and tin dioxide catalyst with pumice stone were more effective to produce cinchomeronic acid than other catalysts had carried out, maximum yield, 47% at 400°C, by air theoretical flow velocity, 6, space velocity, 21000~28000, and for reaction time 1~2 hr.

Furthermore, calculated the equilibrium constant, using the Nernst's approximate equation and free energy, to produce those from isoquinoline by oxidation, it was showed for this reaction to be possible thermo-dynamically.

### I. 序 論

最近低沸点タール塩基類の利用研究が盛んになり、特にそれらのピリジン塩基類酸化<sup>1)</sup>による医薬品中間体の合成が注目されるに至っている。しかしながら、高沸点タール塩基類の利

- 
- 1) Francis E. Cislak and Wm. R. Wheeler: U.S., 2,396,457, Mar. 12 (1946); Max B. Mueller: U.S., 2,436,660, Feb. 24 (1948); Max B. Mueller: U.S., 2,449,906, Sept. 21 (1948); Wilhelm Mathes: Chem. Ber. 84, 452 (1951); 小松藤男: 室工大研報, 第1巻, 第3号, 337 (1952); Max B. Mueller: U.S., 2,586,555, Feb. 19 (1952); Wilhelm Mathes, Walter Sauermilch: Chem. Ber. 86, 585 (1953); E. Nelson: Brit. 717,061, Oct. 20 (1954); Dietrich Jerchel, Ernst Bauer and Hermann: Chem. Ber. 88, 156-63 (1955); Erik B. Bengtsson: Acta Chem. Scand. 9, 8326, (1955); Gene Nowlin: U.S., 2,749,350, June 5 (1956).

用研究については殆んど少なく、特にこれらの酸化利用の研究は、若干の液相酸化<sup>2)</sup>を除いて気相酸化<sup>3)</sup>に至つては、その例は余り見受けられない。従つて本実験では、高沸点タール塩基類の利用の一端として、先に発表したキノリンの空気酸化<sup>4)</sup>によるピリジンまたはニコチン酸(ビタミンB合成中間体)の生成との関連性の下に、すでに高沸点タール塩基類溜分より精製分離<sup>5)</sup>した異性体のイソキノリンの空気酸化によつて、主としてイソニコチン酸の原料またはフェノールーシンコメロン酸染料<sup>6)</sup>の原料としてのシンコメロン酸またはピリジンも生成されるであろうとの考察の下に、350~550°Cの反応温度範囲で、無触媒並びに、触媒酸化について行なわれたものである。従来シンコメロン酸の合成<sup>7)</sup>は種々あるが、いずれも液相反応が主で、工業的規模で行なわれていない現状にある。イソキノリンの液相酸化<sup>8)</sup>については若干行なわれているが、種々の条件が詳らかでなく、また気相酸化については、殆んど行なわれていない。今回行なわれた触媒酸化では、 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$  混合触媒を軽石に附着させたものを用いた場合が、無触媒酸化よりもかなりシンコメロン酸の収率を増大し、また  $\text{MoO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$  混合触媒を軽石に附着させたものでは、ピリジンをかなり生成することを見出したので、種々の触媒を用いた場合および無触媒酸化における理論空気量比、反応温度、或いは滴下速度、反応時間などの収率におよぼす影響を述べると共に、この気相酸化では、シンコメロン酸、フタル酸、ピリジンの生成が可能であることを、Nernst'sの近似式<sup>9)</sup>、並びに遊離エネルギー<sup>10)</sup>よ

2) Stix and Bulgalsch: Ber. **65**, B 11 (1932); Wood Ward, Badgett and Kaufman: I.E.C., **36**, 544 (1944); Francis E. Cislak and Wm. R. Wheeler (to Reily Tar & Chem. Corp.): U.S., 2,396,457, Mar. 12 (1946); Max B. Mueller: U.S., 2,436,660, Feb. 24 (1948); Max B. Mueller: U.S., 2,448, 906, Sept. 21 (1948); Elderfield: Heterocyclic Compounds, 397-616 (1950); Edwin Plazek and Helena Kozdrojowna: Roczniki Chem., **25**, 509-13 (1951); Max B. Mueller: U.S., 2,586,555, Feb. 19 (1952); Teruo Hirakata, Seiju Kubota, Tadashi Akita: Tokushima Univ. **3**, 5-6 (1954).

3) 小松藤男: コールタール誌, 第6巻, 第1号, 6 (1954).

4) 小松藤男: コールタール誌, 第6巻, 第1号, 6 (1954).

5) Karl H. Engel: U.S., 2,456,776, Dec. 21 (1948); Wm. Shaunan: Brit. P. 701,976, Jan. 6 (1954); 小松藤男: 室工大研報, 第2巻, 第3号, 669-677 (1957).

6) A. Solid, F. Gialdi and R. Ponci: Farm. Sci. et tec. (Pavia) **7**, 200-8 (1952).

7) Jamuna D. Tewari: J. Chem. Soc. 1642 (1929); Mayer: Monat. **13**, 350; Ahrens: Ber. **29**, 2997, Oechsner de Coninck: A. Ch. [5], **27**, 491; Hoogewerff, Van Dorf: Rec. **4**, 285 (Rec. trav. chim.); Weidel V. Schmidt: Ber. **12**, 1152; Hoogewerff, V.D.: Rec. trav. chim. **2**, 23; O.E., De C.: Bt. [2], **42**, 104; **43**, 106; Camps: Arch. pharm. **240**, 359; Robert S. Aries: U.S., 2,702,802, Feb. 22 (1955).

8) Max B. Mueller: U.S., 2,449,906, Sept. 21 (1948); Max B. Mueller: U.S., 2,513,099, June 27, (1950); Max B. Mueller: U.S., 2,586,555, Feb. 19 (1952); Schmidt and Role: Text book of Organic chemistry, D. Van Nostrand Comp. 715 (1947); Albert F. Lindenstruth and Calvin A. Van der Werf: (Univ. of Kansas, Lawrence), J. Am. Chem. Soc. **71**, 3020 (1949).

9) Glasstone: Text book of Physical Chemistry, 851 (1940).

10) 永廻登・佐藤一雄・清浦雷作: 工業化学計算上巻, 135 (1955); Kun Li: J. Phys. Chem., **61**, 782, (1957).

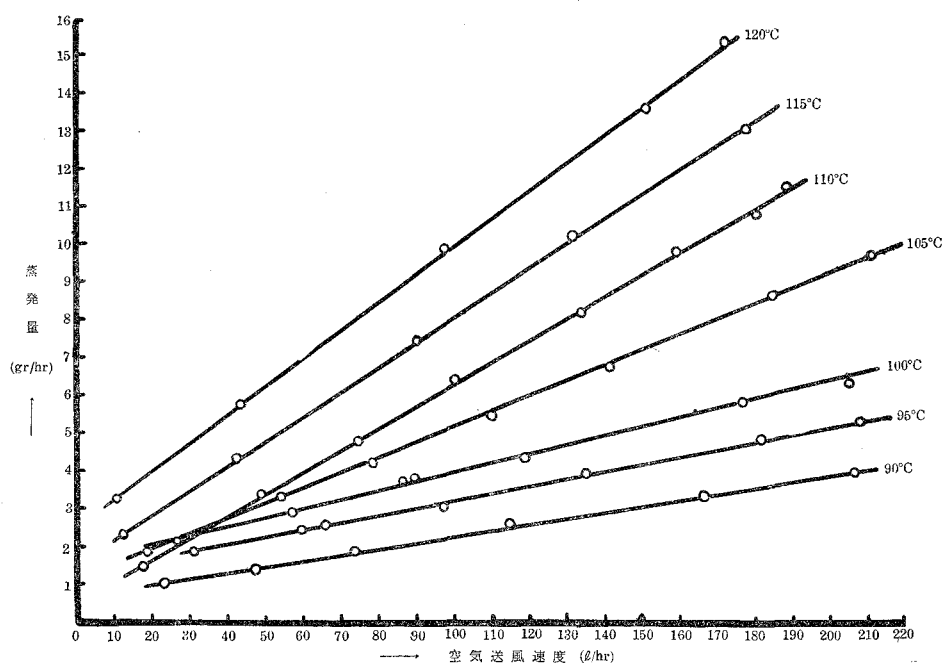
り求めた平衡恒数  $K_P$  から、熱力学的に可能であることを述べる。

## II. 実験の部

### 1. 実験装置

#### (イ) 予備実験

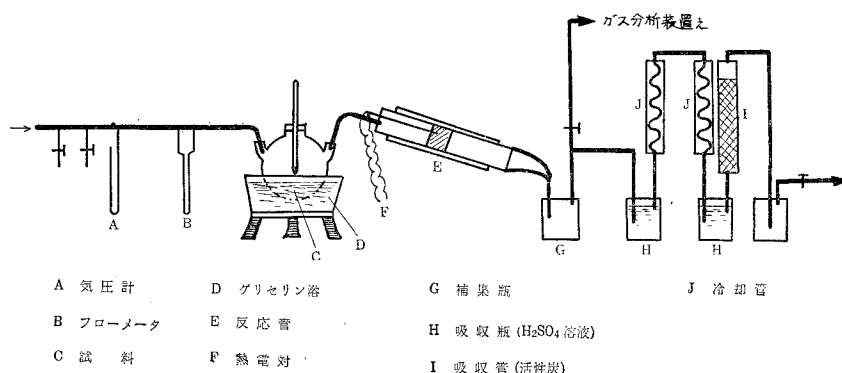
酸化実験を行なうにあつて、イソキノリンと空気量との適当量の比を予め求めるために実験装置第1図(ロ)を用いて、各浴槽温度における空気量( $\ell/\text{hr}$ )とイソキノリンの蒸発量( $\text{gr}/\text{hr}$ )との関係を実験的に求めたのが第1図(イ)であつて、これによつてイソキノリンと空気量との混合比を調整した。



第1図(イ) 各温度における空気送風速度と蒸発量との関係

#### (ロ) 実験装置

本実験の装置は第1図(ロ)に示される様に、先ず、試料を入れた三口コルベンはグリセリン浴によつて予熱され、左端からコルベン中に入ってくる空気と共に、反応管へ送られる。反応管を出た生成ガスは捕集瓶に入り、一部はオルザツツ方式により、ガス分析され、残部は15% 硫酸溶液を入れた吸収瓶へ送り、吸収溶解させる。更に捕集を完全にするために、活性炭を入れた吸収管に送り込む。最後に廃ガスとして捨てられる。なお反応管は径2.5 cm、長さ1 mの磁製管を使用した。



第1図 (ロ) 実験装置

## 2. 実験試料

(イ) 本実験に用いたイソキノリンは、富士製鉄室蘭製作所において生産されたもので、沸点 240~241°C 溜分のものを蒸溜および精製分離<sup>5)</sup>したものと、特級合成品との二通りのものを用いた。

## (ロ) 触媒製法

(i)  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 

メタバナジン酸アンモン、塩化第二錫をそれぞれ 1/20 モルずつとり、200 cc の蒸溜水に溶解させたものを 5~10 mesh の軽石 100 cc (23.8 g) に附着させ、蒸発乾涸した後 450°C で空気を送って、2 時間灼熱して製造する。

(ii)  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + \text{SnO}_2$ 

メタバナジン酸アンモン、塩化第二錫をそれぞれ 1/200 モル、1/400 モルずつとり、200 cc の蒸溜水に溶解させ、5~10 mesh の軽石 10 cc (2.4 g) に附着させ、後は (i) の場合と同様な方法で製造する。

(iii)  $\text{MoO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ 

メタバナジン酸アンモン、ヘプタモリブデン酸アンモンをそれぞれ 10 g ずつとり、500 cc の蒸溜水に溶解し、10~20 mesh の軽石 18 g を加え、蒸発乾涸し、450°C で灼熱して  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  を除去して製造する。

(iv)  $\text{MoO}_3$ 

ヘプタモリブデン酸アンモンを 20 g とり、500 cc の蒸溜水に溶解し、10~20 mesh の軽石 18 g を加え、蒸発乾涸した後、450°C で灼熱して製する。

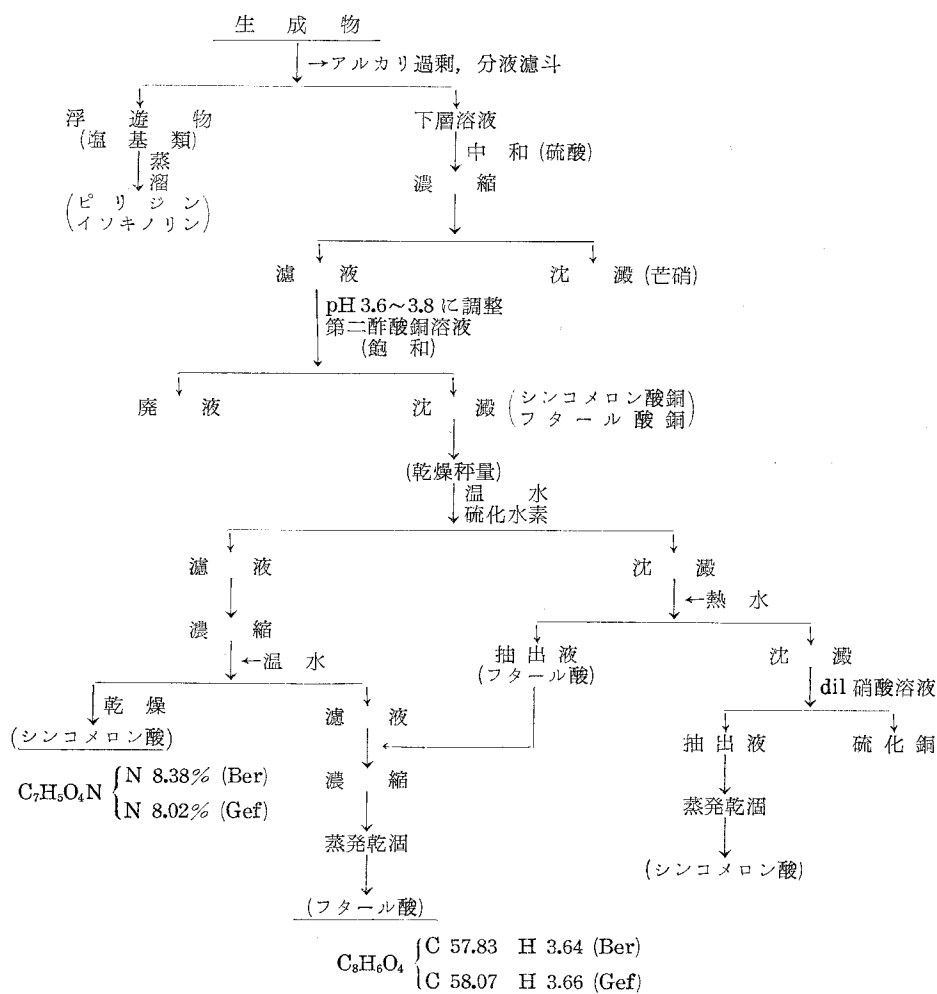
(v)  $\text{V}_2\text{O}_5$

メタパナジン酸アンモンを 20 g とり、後は (iv) と全く同様な方法で製する。

### 3. 分析 方 法

分析方法は第 1 表に示されているように、先ず生成物は苛性ソーダにより、アルカリ過剰にして、浮遊物の塩基類を除去した後、硫酸で中和し、芒硝を除去した後、その濾液を pH 3.6 ~ 3.8 に調整<sup>11)</sup>してから、60~70°C に温め、同様に 60~70°C に温められた酢酸銅飽和溶液をそれに加える。その結果生じた沈澱は、シンコメロン酸銅とフタル酸銅であり、これを乾燥

第 1 表



11) Max B. Mueller: U.S., 2,513,099, June 27 (1950).

秤量した後、温水を加えて溶解させ、硫化水素を通して硫化銅を沈澱させて濾別する。その濾液は一度濃縮された後、温水を加えて濾過し、シンコメロン酸を沈澱物として除いた後、濾液を濃縮、蒸発乾涸してフタル酸とする。一方沈澱させた硫化銅の中にもフタル酸、シンコメロン酸が附着されているので、先ず沈澱に熱湯を加えてフタル酸を抽出し、その後、4%程度の硝酸溶液を加えて、シンコメロン酸を抽出し、それぞれ蒸発乾涸して製品とする。

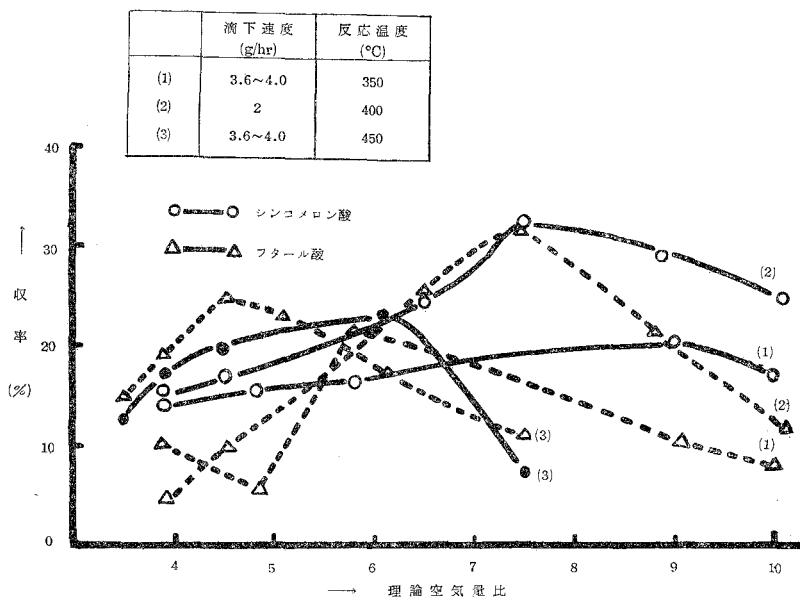
シンコメロン酸を抽出する際の硝酸の濃度を10%程度にすると、沈澱物と激しく反応して、銅イオンがかなり抽出液中に溶け込むので、4%程度では銅イオンが微量で分析に殆んど影響がないことが分つた。また、フタル酸、シンコメロン酸の元素分析結果も計算値と殆んど変らない。

### III. 実験結果

本実験では大別して、無触媒および触媒酸化に分れる。

#### 1. 無触媒酸化

理論空気量比とシンコメロン酸およびフタル酸の収率との関係を示したので第2図である。350°C, 400°C, 450°Cにつき滴下速度, 2~4 g/hr までにつき行なつたもので、他の条件では収率が非常に悪いので省略した。



第2図 無触媒酸化シンコメロン酸・フタル酸の収率と理論空気量比

[一覽表 No. 1]

無 触 媒

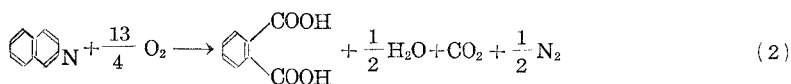
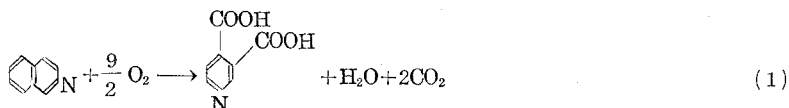
実験 番号	滴下速度 (g/hr)	反応 時間 (hr)	反応温度 (°C)	使 用 空気量 (ℓ/hr)	シンコメ ロン酸生成に 対する使用 空気量 / 理 論空気量	フタル酸 生成に對す る使用空気 量 / 理論空 気量	シンコメ ロン酸理 論収率 (%)	フタル酸 理論収 率 (%)	シンコメ ロン酸生 成量 (g/hr)	フタル酸 生成量 (g/hr)
1	3.6	1	350	140.5	10.0	7.24	17.5	8.0	0.820	0.372
2	3.5	1	350	126.2	9.0	6.51	20.5	10.5	0.960	0.487
*3	3.6	1	350	81.4	5.8	4.20	16.5	22.0	0.774	1.220
4	3.8	1	350	71.0	4.8	3.47	15.5	5.5	0.766	0.271
5	4.0	1	350	60.7	3.9	2.82	14.0	10.0	0.726	0.515
6	2.0	1	400	79.5	10.2	7.37	25.0	12.5	0.650	0.322
7	2.0	1	400	69.5	8.9	6.43	29.0	21.5	0.705	0.555
8	2.0	1	400	59.2	7.6	5.50	32.5	31.5	0.845	0.812
*9	2.0	1	400	50.7	6.5	4.70	24.5	25.5	0.637	0.677
10	2.0	1	400	35.0	4.5	3.26	17.0	10.0	0.442	0.253
11	2.0	1	400	30.4	3.9	2.82	15.5	5.0	0.420	0.129
*12	3.6	1	450	106.8	7.6	5.50	7.5	11.0	0.350	0.510
*13	4.0	1	450	95.2	6.1	4.52	22.0	17.5	1.142	0.905
14	3.6	1	450	63.0	4.5	3.26	20.0	24.5	1.040	1.155
15	3.8	1	450	57.7	3.9	2.82	17.5	18.5	0.865	0.905
16	4.0	1	450	54.5	3.5	2.53	12.5	15.0	0.650	0.775
17	1.0	1	400	29.6	7.6	5.50	32.5	31.0	0.423	0.400
18	3.0	1	400	89.0	7.6	5.50	31.8	30.0	1.240	1.160
*19	4.2	1	400	124.8	7.6	5.50	31.5	29.5	1.740	1.595
20	5.9	1	400	174.8	7.6	5.50	31.2	29.5	2.390	2.240
21	1.5	1	350	27.5	4.7	3.40	14.5	9.5	0.283	0.184
22	2.6	1	350	47.2	4.7	3.40	14.0	9.5	0.473	0.350
23	3.0	1	350	55.0	4.7	3.40	13.5	9.0	0.527	0.347
24	5.0	1	350	91.5	4.7	3.40	13.0	9.0	0.845	0.580
25	5.9	1	350	107.0	4.7	3.40	13.0	8.8	0.998	0.670
26	1.0	1	450	23.8	6.1	4.42	18.0	16.0	0.234	0.206
27	2.0	1	450	47.6	6.1	4.42	18.5	16.5	0.480	0.425
28	3.0	1	450	71.5	6.1	4.42	20.0	17.0	0.780	0.656
29	4.25	1	450	110.0	6.1	4.42	22.0	18.0	1.220	0.986
*30	5.0	1	450	119.0	6.1	4.42	22.0	18.5	1.430	0.190
31	5.85	1	450	139.0	6.1	4.42	22.0	58.5	1.670	1.390

註 \* はガス分析を行つた。

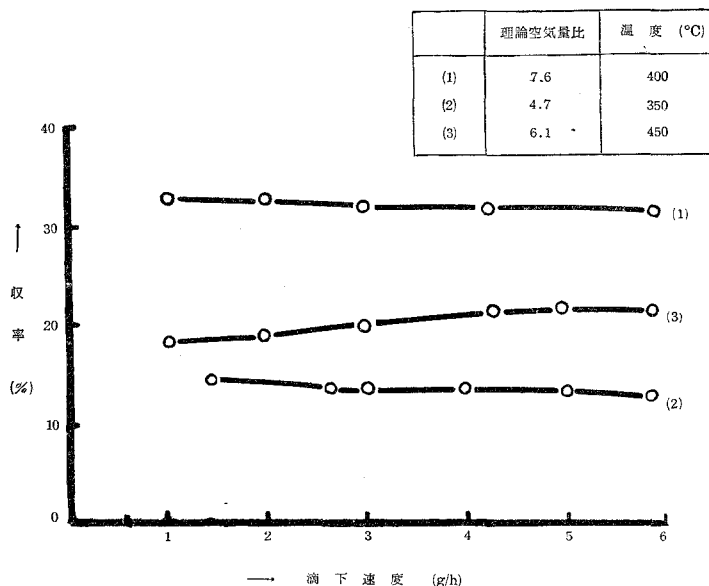
	CO <sub>2</sub> (%)	CO (%)	O <sub>2</sub> (%)		CO <sub>2</sub> (%)	CO (%)	O <sub>2</sub> (%)
*3	7.5	3.6	15.9	*13	5.0	1.0	13.0
*9	5.6	0	16.4	*19	10.0	2.0	8.0
*12	8.0	1.2	11.0	*30	5.0	1.0	13.0



この図で分るように、400°Cでは理論空気量比4.5の場合が最高の収率を示し、(滴下速度 2 g/hr), 350°Cでは理論空気量比9, (滴下速度 3.6~4.0 g/hr) のとき, 良好な収率を, 450°Cでは理論空気量比6.2 (滴下速度 3.6~4.0 g/hr) のとき, 良好収率を示す。従つて最適な反応温度理論空気量比はそれぞれ400°C, 7.5であり, 最高収率34%である。フタル酸の収率は反応式で示される如く, シンコメロン酸の生成と比較すれば, 空気量は少なくてもよい計算になるが, その結果はこの図には大体あらわれている。すなわち, 400°Cの場合には判然としないが, 350°Cでは, シンコメロン酸, フタル酸の最高収率を示し, 理論空気量比はそれぞれ9, 5.7又450°Cでは, それぞれ6.2, 4.5である。更に低温で収率を上げるには空気量が必要となり, 高温では空気量は比較的少量でよい結果となるが, 実際には, 適当な温度と空気量との相乗量が望まれることになる。



次にシンコメロン酸の収率におよぼす滴下速度の影響を示したのが第3図である。



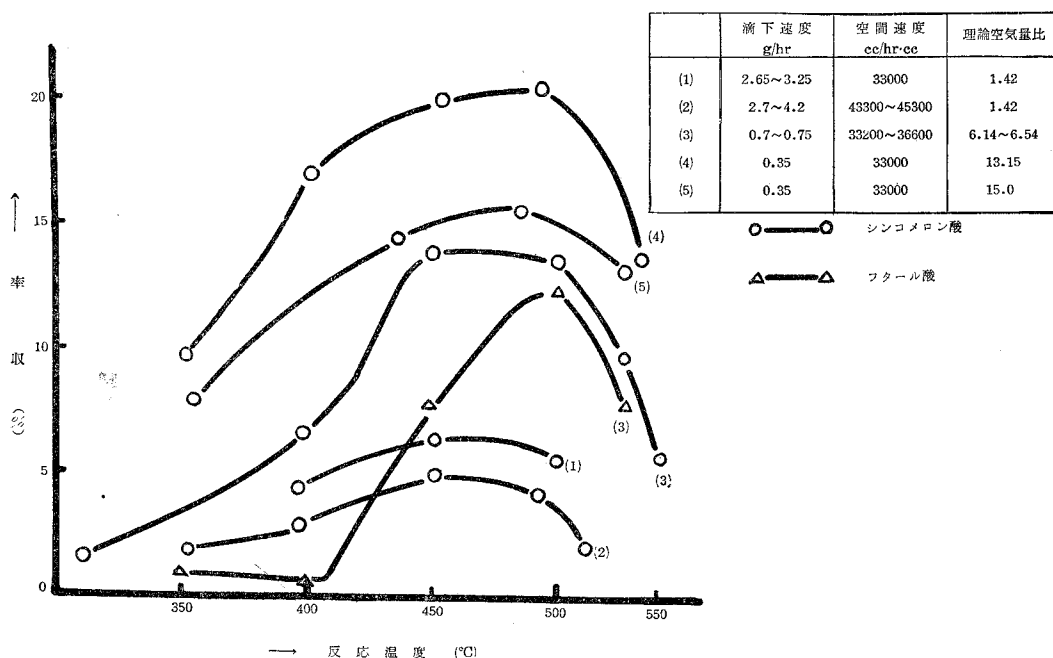
第3図 無触媒酸化  
シンコメロン酸の収率におよぼす滴下速度の影響

理論空気量比および温度一定にした場合、この実験装置において、試料の滴下速度が収率におよぼすかどうかは、他の種々の反応実験より大切なことである。その結果は 350°C, 400°C, 450°C のそれぞれの温度において、かなり収率に対して影響あることを示す。(1)(2) は 350°C, 400°C で 2 g/hr 以下の滴下速度では、収率は一定であるが、それ以上増大すれば、収率は減少する。すなわち、この装置では滴下速度が 2 g/hr 以上では、カルボン酸の生成が不完全であることを示し、また (3) では、450°C で、反応温度高く、従つて、(1), (2) よりも滴下速度大で、4~6 g/hr では、収率は一定であるが、滴下速度が 1~3 g/hr のように小では、生成されたカルボン酸が分解してしまう結果、収率が減少すると考えられる。従つて滴下速度の収率におよぼす影響として、比較的低温では滴下速度が小、比較的高温では滴下速度が大である方がよいように思われる。本実験では、シンコメロン酸の最高収率を示す条件では、400°C, 理論空気量比 7.6 で、従つて滴下速度は 2 g/hr である。

## 2. 触媒酸化

### (イ) MoO<sub>3</sub> 触媒/軽石における収率と反応温度

触媒には、10~20 mesh の軽石に MoO<sub>3</sub> を附着させたもので、大体 1.48 g MoO<sub>3</sub>/5 cc 担体の濃度附近のものが用いられた。シンコメロン酸の収率と反応温度との関係を色々の条件につ



第 4 図 MoO 触媒/軽石における収率と反応温度

[一覽表 No. 2]

MoO<sub>3</sub>/軽石 (0.6 g/5 cc) (10~20 mesh)

実験 番号	滴下速度 (g/hr)	触媒担体 (c.c)	反応 時間 (hr)	反応温度 (°C)	使 用 空気量 (ℓ/hr)	空間速度 (c.c/hr.c.c)	シンコメロ ン酸の生成 に対する使 用空気量 / 理論空気量	フタル酸 の生成に 対する使 用空気量 / 理論空気量	シンコメ ロン酸理 論収率 (%)	フタル 酸理論収 率 (%)
32	2.65	0.46	1	400	14.7	33000	1.42	1.02	4.2	3.0
33	2.65	0.46	1	450	14.7	33000	1.42	1.02	6.4	4.8
34	3.25	0.54	1	500	18.0	33000	1.42	1.02	5.5	3.8
35	2.70	0.34	1	350	15.0	43300	1.42	1.02	2.0	1.4
36	2.70	0.34	1	400	15.0	43300	1.42	1.02	3.0	2.0
37	2.70	0.34	1	450	15.0	43300	1.42	1.02	5.0	3.5
38	4.20	0.51	1	480	23.2	45300	1.42	1.02	4.0	3.0
39	2.70	0.34	1	520	15.0	45300	1.42	1.02	2.0	1.5
40	0.70	0.50	1	550	16.7	33200	6.54	4.42	5.6	4.0
41	0.75	0.54	1	525	17.9	33200	6.54	4.42	9.7	7.8
*42	0.75	0.52	1	500	19.2	36600	6.54	4.42	13.7	12.0
*43	0.70	0.536	1	450	17.8	33200	6.54	4.42	13.9	7.9
*44	0.70	0.53	1	400	17.8	33200	6.54	4.42	6.6	0.7
45	0.70	0.536	1	310	17.8	36600	6.54	4.42	1.5	0.6
46	0.35	0.54	1	530	18.0	33000	13.15	9.49	13.0	8.0
47	0.35	0.54	1	485	18.0	33000	13.15	9.49	15.5	10.0
48	0.35	0.54	1	440	18.0	33000	13.15	9.49	14.5	9.0
49	0.35	0.54	1	350	18.0	33000	13.15	9.49	8.0	6.0
50	0.35	0.618	1	540	20.4	33000	15.00	10.80	13.5	8.0
51	0.35	0.618	1	490	20.4	33000	15.00	10.80	20.5	12.5
52	0.35	0.618	1	450	20.4	33000	15.00	10.80	20.0	12.0
53	0.35	0.618	1	400	20.4	33000	15.00	10.80	17.0	11.0
54	0.35	0.618	1	350	20.4	33000	15.00	10.80	9.7	7.0

註 \* はガス分析を行った。

	CO <sub>2</sub> (%)	CO (%)	O (%)
*42	6.4	0	14.8
*43	8.0	0	10.8
*44	8.3	13.2	12.9

いて示したものが第4図である。

この実験では、滴下速度 0.35~4.2 g/hr, 空間速度 33000~43300 程度, 理論空気量比 1.42~15.0 の範囲で行なったものであるが, 理論空気量比 13.0 程度で, 反応温度が 500°C 附近が良好収率を示している。また良好な反応温度は 450~500°C である。しかし, 滴下速度, 理論空気量比および反応温度の組合せによつては, 更に収率は上げられると思われるが, 無触媒酸化

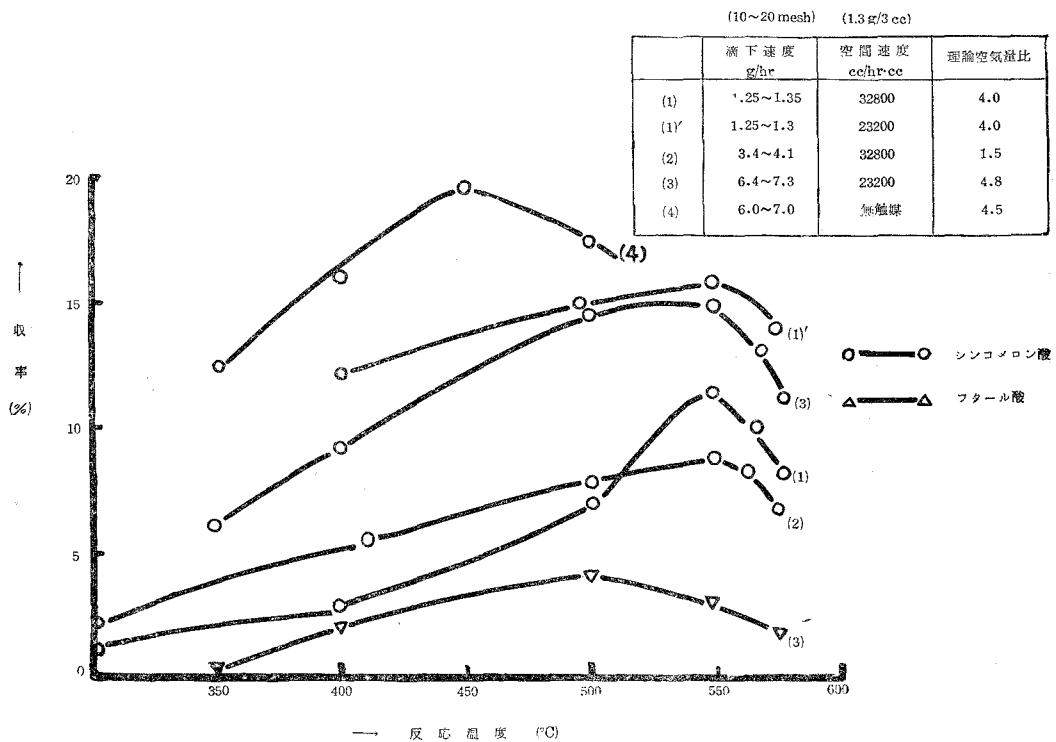
に比較し、余りよくない結果を示し、シンコメロン酸の最高収率は21%前後であり、フタル酸もそれに附随して少ない。

(ロ)  $V_2O_5$ /軽石における収率と反応温度

触媒の濃度は1.3 g/3 cc 軽石で10~20 meshの軽石を用いた。軽石の大きさはこれ以下になると、タール状のものが附着し触媒の活性に影響があるので、この程度に止めた。

本実験では、滴下速度1.25~7.3 g/hr, 空間速度23200~32800 理論空気量比1.5~4.8程度について行なつた。収率と反応温度との関係を示せば第5図となる。

この範囲の条件では、一般にそれぞれ、最高収率を示す反応温度は550°Cでかなり高温であり、無触媒酸化の類似の条件のときと、(4), 触媒酸化(3)の場合と比較すると、無触媒酸化の方が、シンコメロン酸の収率もわずかに良好で、反応温度も100°C低い結果となり、この触媒では余り良い結果を示さない。しかし理論空気量比増大すれば、この結果は変わるものと考えられるが、今後の実験に待つ外はない。従つてシンコメロン酸の最高収率は19%程度で余り接触的效果がない。



第5図  $V_2O_5$ /軽石における収率と反応温度

[一覽表 No. 3]

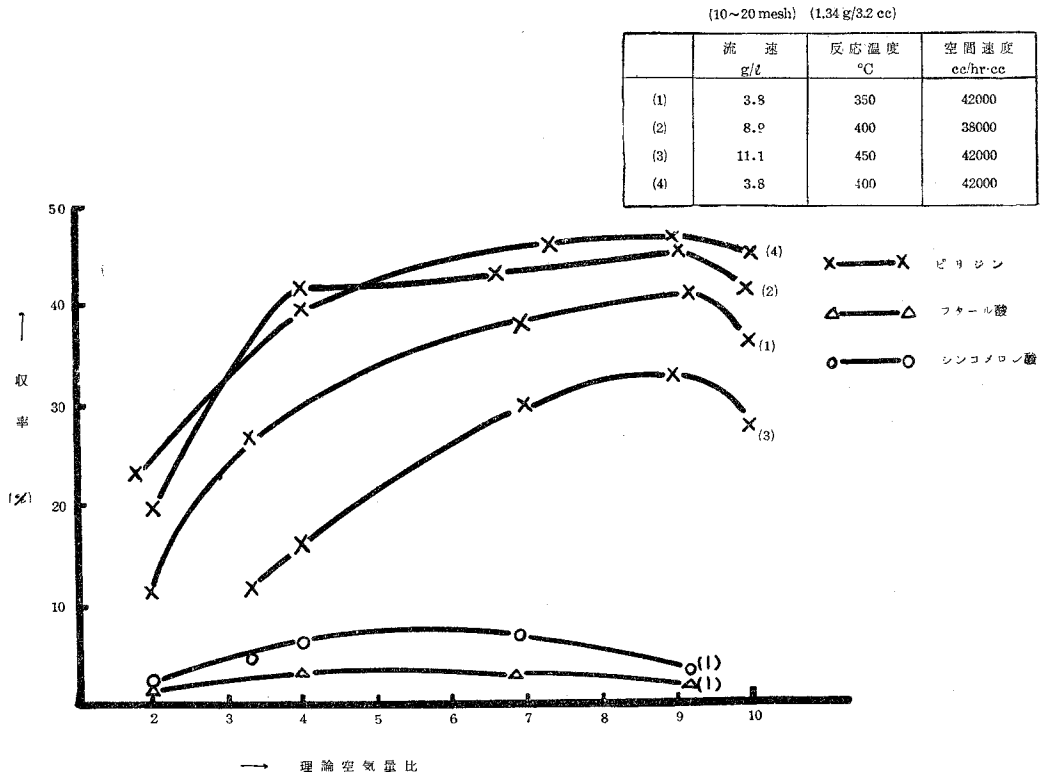
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/軽石 (1.3 g/3 cc)

実験 番号	滴下速度 (g/hr)	触媒担体 (cc)	反応 時間 (hr)	反応温度 (°C)	使 用 空気量 (ℓ/hr)	空間速度 (cc/hr. cc)	シンコメロン酸の生成に 対する使用空気量 / 理論空気量	フタル酸の生成に 対する使用空気量 / 理論空気量	シンコメロン酸理 論収率 (%)	フタル酸 理論収率 (%)
55	1.25	0.595	1	575	19.5	32800	4.0	2.88	8.0	5.6
56	1.25	0.595	1	565	19.5	32800	4.0	2.88	10.0	6.2
57	1.25	0.595	1	550	19.5	32800	4.0	2.88	11.4	7.5
58	1.25	0.595	1	500	19.5	32800	4.0	2.88	7.0	4.0
59	1.35	0.647	1	400	21.2	32800	4.0	2.88	3.0	2.0
60	1.35	0.647	1	300	21.2	32800	4.0	2.88	1.0	0.5
61	3.40	0.592	1	575	19.4	32800	1.5	1.08	6.6	2.0
62	3.40	0.592	1	565	19.4	32800	1.5	1.03	8.0	4.0
63	3.40	0.592	1	550	19.4	32800	1.5	1.08	8.8	4.2
64	3.40	0.592	1	500	19.4	32800	1.5	1.03	7.9	3.0
65	3.40	0.592	1	410	19.4	32300	1.5	1.03	5.5	1.5
66	4.10	0.732	1	300	24.0	32800	1.5	1.08	2.0	1.0
67	6.40	5.170	1	580	120.0	23200	4.8	3.45	11.0	1.8
68	6.40	5.170	1	570	120.0	23200	4.8	3.45	13.0	2.1
69	6.40	5.170	1	550	120.0	23200	4.8	3.45	14.0	3.0
70	6.40	5.170	1	500	120.0	23200	4.8	3.45	13.5	4.0
71	6.40	5.170	1	400	120.0	23200	4.8	3.45	9.0	2.0
72	7.30	5.87	1	350	136.5	23200	4.8	3.45	6.0	0.2
78	1.25	0.842	1	575	19.5	23200	4.0	2.88	14.0	2.8
79	1.25	0.842	1	550	19.5	23200	4.0	2.88	16.0	3.0
80	1.25	0.842	1	500	19.5	23200	4.0	2.88	15.0	4.5
81	1.30	0.842	1	400	19.5	23200	4.0	2.88	12.0	3.2

(イ) 1. MoO<sub>3</sub>+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 触媒/軽石における収率と理論空気量比

触媒には 10~20 mesh の軽石を担体とし、触媒濃度 1.3 g/3.2 cc のものが主体として用いられた。行なつた条件は流速 3.8~11.1 g/hr, 反応温度 350~450°C, 空間速度 38000~42000 である。理論空気量比と収率との関係を第 6 図に示す。

この実験ではシンコメロン酸の脱カルボン酸化の反応が甚だしく、完全分解がそれ程起きていない結果を示し、(イ)、(ロ)に比較し、かなり興味ある結果である。すなわち反応温度がそれぞれ 350°C, 400°C, 450°C では、理論空気量比 9 のときにピリジンの生成収率がそれぞれ最高を示し、それらの中最も良好な収率は 47.0% であり、またそのときのシンコメロン酸およびフタル酸はそれぞれ 5~7% 以下に止まっている。(例 1)



第 6 図  $\text{MoO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$  触媒/軽石における収率と理論空気量比

[一覽表 No. 4]

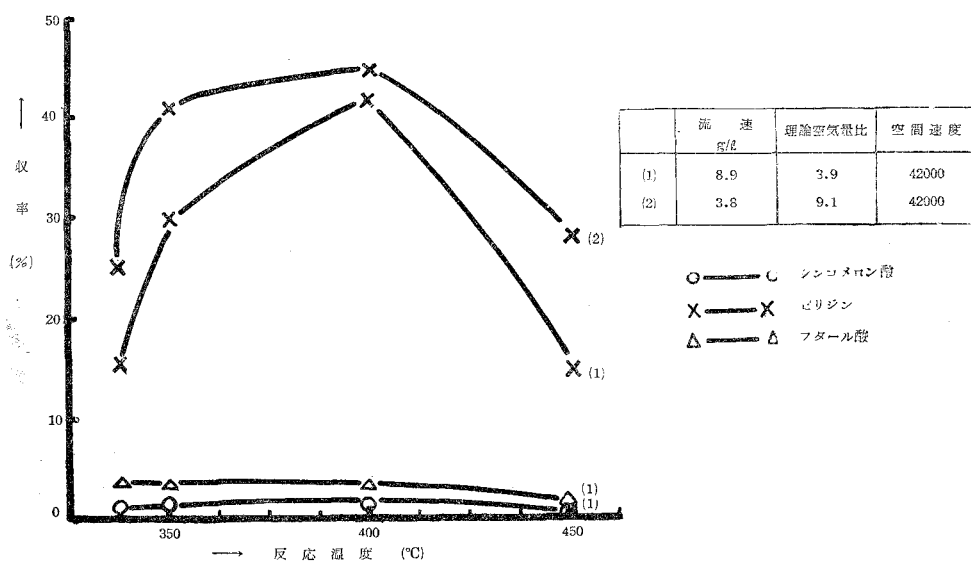
$\text{MoO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ /軽石 (10~20 mesh) (1.34 g/3.2 cc)

実験 番号	滴下速度 (g/hr)	触媒担体 (cc)	反 応 時 間 (hr)	反 応 温 度 (°C)	使 用 空 気 量 (l/hr)	空 間 速 度 (cc/hr.cc)	シンコメ ロン酸の生成 に対する使 用空気量/ 理論空気量	シンコメ ロン酸理 論収率 (%)	フタル 酸理 論収 率 (%)	ピリジ ン理 論収 率 (%)
82	3.8	3.52	1	350	148.0	42000	10.0	1.0	—	36.0
83	3.8	3.24	1	350	136.0	42000	9.2	1.6	1.0	41.0
84	3.8	2.45	1	350	103.5	42000	7.0	2.8	1.2	37.5
85	3.8	1.14	1	350	48.8	42000	3.3	5.5	1.5	26.0
86	3.8	0.705	1	350	29.6	42000	2.0	1.0	0.5	12.0
87	8.9	9.07	1	400	346.0	38000	10.0	0.5	—	41.5
88	8.9	8.10	1	400	308.0	38000	8.9	0.5	—	45.0
89	8.9	6.12	1	400	232.0	38000	6.7	1.0	—	42.5
90	8.9	3.63	1	400	138.5	38000	4.0	1.0	—	42.0
91	8.9	1.82	1	400	69.4	38000	2.0	3.0	1.0	20.0
92	11.1	10.25	1	450	430.0	42000	10.0	4.5	3.0	27.5

実験 番号	滴下速度 (g/hr)	触媒担体 (cc)	反応 時間 (hr)	反応温度 (°C)	使 用 空気量 (ℓ/hr)	空間速度 (cc/hr. cc)	シンコメロン 酸の生成使 用空気量/ 理論空気量	シンコメ ロン酸理 論収率 (%)	フタル酸 理論収 率 (%)	ピリジン 理論収率 (%)
93	11.1	9.27	1	450	389.0	42000	9.0	5.0	4.0	32.5
94	11.1	7.22	1	450	303.0	42000	7.0	5.5	5.0	29.0
95	11.1	4.12	1	450	173.0	42000	4.0	4.0	3.0	16.0
96	11.1	3.12	1	450	131.0	42000	3.3	2.0	2.5	12.5
97	3.8	3.52	1	400	148.0	42000	10.0	—	—	45.0
98	3.8	3.14	1	400	132.0	42000	8.9	—	—	47.0
99	3.3	2.53	1	400	106.5	42000	7.2	1.5	0.7	46.0
100	3.8	1.40	1	400	59.2	42000	4.0	1.0	0.5	39.0
101	3.8	0.70	1	400	29.6	42000	2.0	0.5	—	20.0

## (イ) 2. $\text{MoO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ 触媒/軽石における収率と反応温度

ピリジン生成を主体とするならば、反応温度  $400^\circ\text{C}$ 、理論空気量比 9 (流速 3.8 g/hr, 空間速度 42000 cc/hr. cc) のときがよい結果となり、反応温度と収率との関係を示せば第 7 図となる。



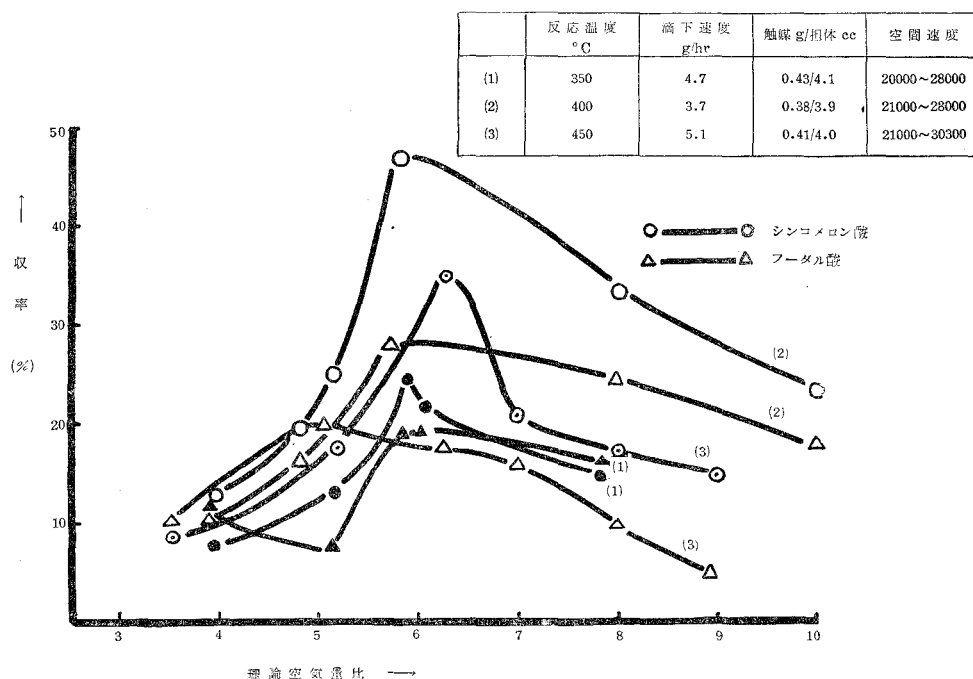
第 7 図  $\text{MoO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$  触媒/軽石における収率と反応温度との関係

## (イ) 1. $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ /軽石における理論空気量比と収率

触媒には担体として 5~10 mesh のもの、および  $0.43 \sim 0.38\text{g/hr}$  /  $3.9 \sim 4.1\text{cc}$  濃度を主として用いた。行なわれた条件範囲は、 $350 \sim 450^\circ\text{C}$ 、滴下速度  $3.7 \sim 5.1\text{g/hr}$ 、空間速度  $20000 \sim$

30300 c.c./hr. c.c.である。理論空気量比と収率との関係を第8図に示す。

第8図において分るように、350°C、400°C、450°Cにおける収率の最高を示す理論空気量比は、一般に6附近である。また最適な反応温度は400°Cである。従つて最高収率を示す条件として、反応温度400°C、理論空気量比5.8(空間速度21000~28000、滴下速度3.7 g/hr)で、その場合の収率はシンコメロン酸47%、フタル酸27%、約試料の2/3が利用価値のあるものへ転化していることになる。従つてこの触媒では、かなり効果的接触作用すなわちカルボン酸化であることが分る。



第8図  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ /軽石における理論空気量比と収率

【一覧表 No. 5】

$\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ /軽石 (5~10 mesh)

$\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 : \text{SnO}_2 = 1 : 3$  (モル)/軽石 (5~10 mesh)

実験 番号	滴下 速度 (g/hr)	触媒濃度 (g/cc)	触媒担体 (cc)	反応 時間 (hr)	反応温度 (°C)	使用 空気量 (ℓ/hr)	空間速度 (cc/hrcc)	シンコメロン 酸の生成に對 する使用空気 量/理論空気 量	フタル酸の 生成に對する 使用空気量/理 論空気量	シンコメ ロン酸理 論収率 (%)	フタル 酸理論収 率 (%)
102	4.7	0.43/4.1	8.25	1	350	165.0	20000	9.0	6.48	7.0	10.0
103	4.7	0.43/4.1	5.10	1	350	143.0	28000	7.8	5.51	15.0	16.5
104	4.7	0.43/4.1	4.36	1	350	112.0	28000	6.1	4.40	22.0	19.5
105	4.7	0.43/4.1	3.79	1	350	106.5	28000	5.8	4.18	25.0	19.0
106	4.7	0.43/4.1	3.35	1	350	93.6	28000	5.1	3.67	13.0	7.5



実験 番号	滴下 速度 (g/hr)	触媒濃度 (g/cc)	触媒担体 (cc)	反応 時間 (hr)	反応温度 (°C)	使 用 空気量 (ℓ/hr)	空間速度 (cc/hrcc)	シンコメロン 酸の生成に對 する使用空気 量/理論空気量	フタル酸の 生成に對する 使用空気量/理論 空気量	シンコメ ロン酸理 論収率 (%)	フタル 酸理論収 率 (%)
107	4.7	0.43/4.1	3.68	1	350	73.5	20000	4.0	2.88	7.0	12.0
108	3.7	0.38/3.9	6.88	1	400	144.5	21000	10.0	7.20	23.0	18.0
109	3.7	0.38/3.9	4.12	1	400	115.3	28000	8.0	5.76	34.0	25.0
110	3.7	0.38/3.9	2.94	1	400	82.4	28000	5.7	4.11	47.0	28.0
111	3.7	0.38/3.9	2.62	1	400	73.7	28000	5.1	3.68	25.0	20.0
112	3.7	0.38/3.9	2.54	1	400	71.0	28000	4.9	3.52	20.0	16.0
113	3.7	0.38/3.9	2.75	1	400	57.9	21000	4.0	2.88	12.0	10.0
114	5.1	0.41/4.0	8.51	1	450	179.0	21000	9.0	6.48	15.0	5.0
115	5.1	0.41/4.0	5.25	1	450	159.0	30300	8.0	5.76	17.5	10.0
116	5.1	0.41/4.0	4.59	1	450	139.2	30300	7.0	4.03	21.0	16.0
117	5.1	0.41/4.0	4.09	1	450	124.3	30300	6.25	4.50	35.0	18.0
118	5.1	0.41/4.0	3.44	1	450	104.3	30300	5.2	3.74	17.0	20.0
119	5.1	0.41/4.0	3.29	1	450	69.5	21000	3.5	2.52	8.5	10.0
120	4.1	1.37/4.0	3.69	1	400	94.5	25600	5.9	4.25	29.0	17.0
*121	4.1	1.37/4.0	3.69	1	400	94.5	25600	5.9	4.25	30.0	17.0
*122	4.1	1.37/4.0	3.69	1	400	94.5	25600	5.9	4.25	44.5	17.5
*123	4.1	1.37/4.0	3.69	1	400	94.5	25600	5.9	4.25	45.0	22.5
*124	4.2	1.37/4.0	3.70	1	400	97.0	26200	5.9	4.25	30.0	27.5

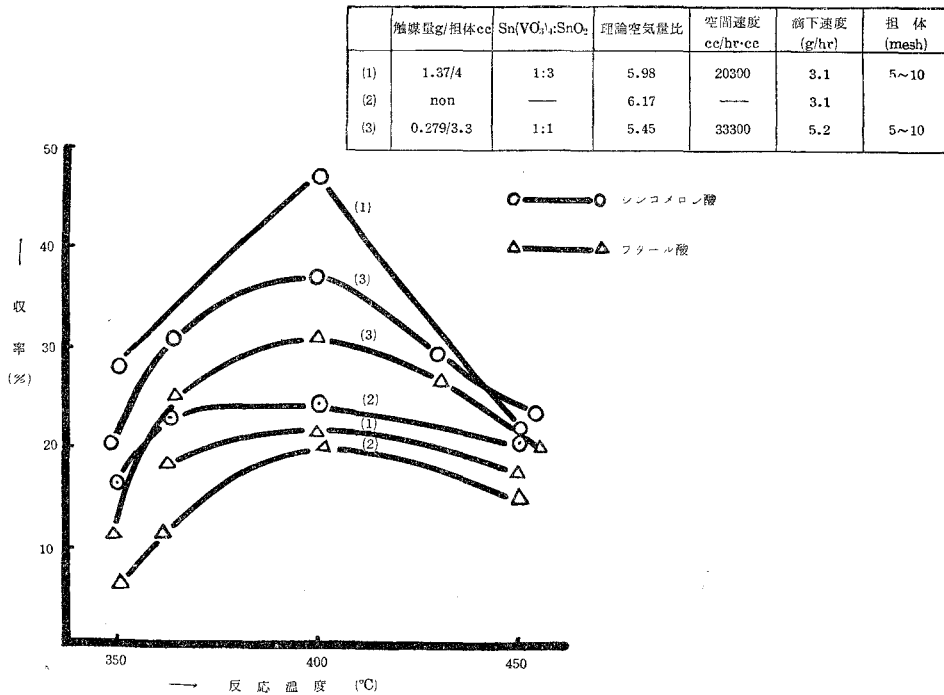
註 \* はガス分析を行った。

	CO <sub>2</sub> (%)	CO (%)	O <sub>2</sub> (%)
*121	7.8	1.2	13.2
*122	7.1	3.2	12.3
*123	8.0	3.0	13.0
*124	7.6	2.8	11.5

## (=) 2. $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + \text{SnO}_2$ 触媒, 無触媒における収率と反応温度

第9図は  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 : \text{SnO}_2$  のモル比変化, 無触媒の場合との収率並びに反応温度との関係を示す。

理論空気量比 5.45~6.17 程度, 滴下速度 3.1~5.2 g/hr で条件を類似させた場合を比較すると, いずれも反応温度 400°C の場合が収率を最高にし, 400°C においては  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 : \text{SnO}_2$  モル比が 1:3; 1:1, 無触媒の順に収率が減少するのが分る。従つてかなり  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$  触媒/軽石がカルボン酸化に効果的であることが分つた。

第 9 図  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$  触媒および無触媒における収率と反応温度との関係

[一覽表 No. 6]

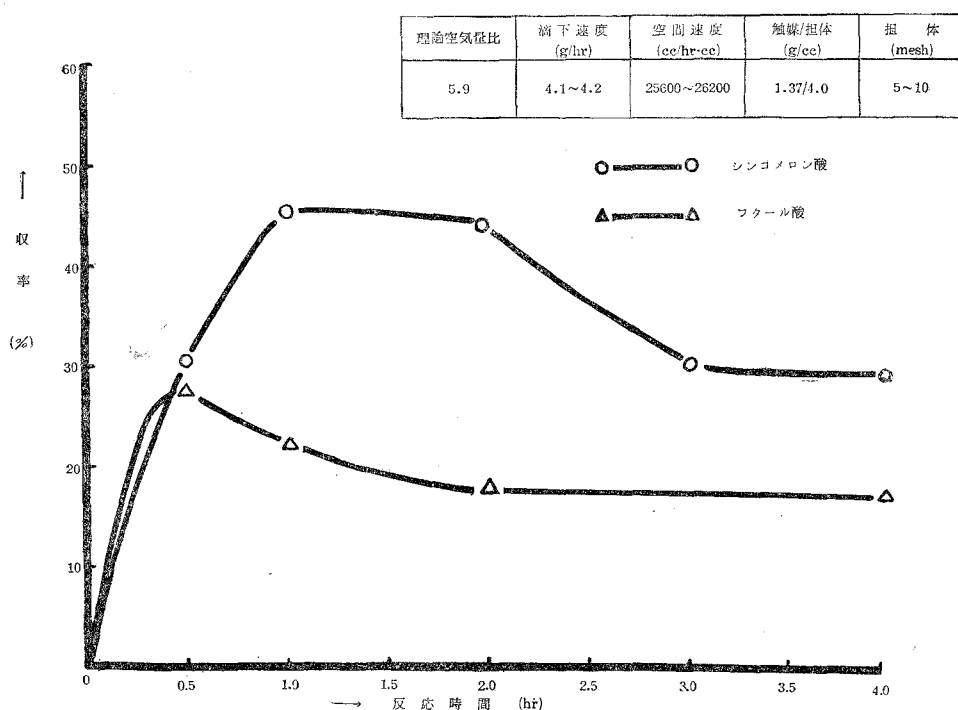
 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 : \text{SnO}_2 = 1 : 1$  (モル)/軽石 (5~10 mesh)

実験 番号	滴下 速度 (g/hr)	触媒濃度 (g/cc)	触媒担体 (cc)	反応 時間 (hr)	反応温度 (°C)	使用 空気量 (ℓ/hr)	空間速度 (cc/hrcc)	シンコメロン酸の生成に對する使用空気量/理論空気量	フタル酸の生成に對する使用空気量/理論空気量	シンコメロン酸理論収率 (%)	フタル酸理論収率 (%)
125	5.2	0.279/3.2	3.2	1	455	110.2	33300	5.45	3.92	21.0	20.5
126	5.2	0.279/3.2	3.2	1	425	110.2	33300	5.45	3.92	29.5	27.0
127	5.2	0.279/3.2	3.2	1	400	110.2	33300	5.45	3.92	37.0	30.1
128	5.2	0.279/3.2	3.2	1	360	110.2	33300	5.45	3.92	31.0	25.0
129	5.2	0.279/3.2	3.2	1	350	110.2	33300	5.45	3.92	20.0	11.0

(二) 3.  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$  触媒/軽石における反応時間と収率との関係

(一) 1. において最高収率を上げた場合の条件を用いて行なつたのが第 10 図である。

シンコメロン酸の生成は 1 hr までは急激に上昇し、(約 45% 収率)、1~2 hr まではほぼ一定となり、やがて急激に減少し (約 30% 収率)、3 hr 以後、僅かながら減少する。(29%)。フタル酸は 0.5 hr までは急激に増大し (28%)、それ以後減少し 1 hr では 22%、2 hr 後やや一定となり 17% となる。従つて反応時間は最高収率を維持するには 1~2 hr 程度であるが、連続

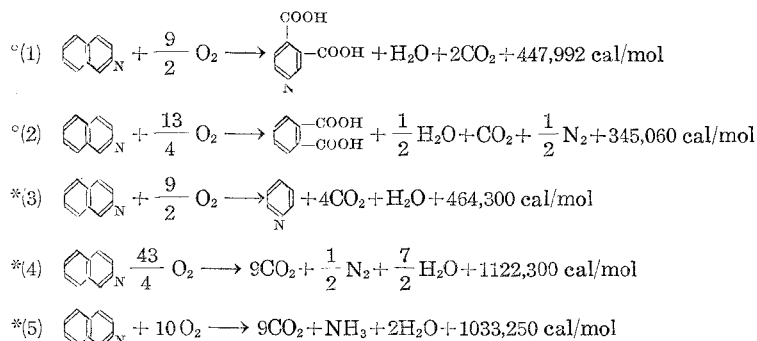
第10図  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$  触媒における反応時間と収率との関係

的に行なおうとすれば、3 hr 以上で 30% 近辺の収率で行なわれることになる。

#### IV. 熱力学的考察

キノリンの空気酸化によつてピリジンまたはニコチン酸の生成することについての熱力学的考察に関連し、その異性体であるイソキノリンの空気酸化によるピリジンまたシンコメロン酸およびフタル酸の生成可能なることを平衡恒数と温度との関係より示すと、Nernst の近似式によつて、第2表に示されるように、ピリジンの生成反応式\*(3)から、ピリジンの生成平衡恒数を求めると、400~1000 °K の範囲では  $\log K_p$  は (+) であるし、また遊離エネルギーより求めた式によつて、シンコメロン酸の生成反応式\*(1)、フタル酸の生成反応式\*(2)からそれぞれの生成の平衡恒数を求めると、400~1000 °K の範囲では  $\log K_p$  は (+) であることが分つた。従つてイソキノリンより、実験室並びに工業的規模の温度では、空気酸化によつてピリジン、シンコメロン酸、フタル酸を生成することの可能なことは熱力学的にもまた可能であることが分る。

第2表 平衡定数と温度との関係



	log K	T (°K)						
		400	500	600	700	800	900	1000
${}^{\circ}(1)$	log $K_1$	236.4	187.4	154.8	131.4	113.8	100.2	89.2
${}^{\circ}(2)$	log $K_2$	179.0	141.6	115.8	98.5	84.8	74.1	65.7
${}^{*}(3)$	log $K_3$	257.2	208.0	174.0	150.0	132.0	120.0	101.0
${}^{*}(4)$	log $K_4$	628.0	506.0	424.0	366.0	322.0	288.0	245.0
${}^{*}(5)$	log $K_5$	577.0	464.0	389.0	335.0	295.0	264.0	239.0

\* Nernst's equation

$$\begin{aligned}
 & \left( \log K_P = \frac{Q_P}{4.575 T} + 1.75 \log T \sum n_j + \sum n_j C_j \right) \\
 & \left( \log K_{PT} = -\frac{\Delta G_T}{4.575 T}, \quad \left( \Delta G_T = \Delta H_T - T(\Delta S_T) \right) \right. \\
 & \left. \left( \Delta S_T - \Delta S_{298} = \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT \right), \quad \left( \Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_P dT \right) \right)
 \end{aligned}$$

$\sum n_j$ : 生成系と原系とのモル数の差

$Q_P$ : 反応熱

$C_j$ :  $j$  番目の物質の暫定化学定数

$T$ : 絶対温度 (°K)

$\Delta G_T$ :  $T^{\circ}\text{K}$  における遊離エネルギー変化

$\Delta H_T$ :  $T^{\circ}\text{K}$  における熱含量の変化

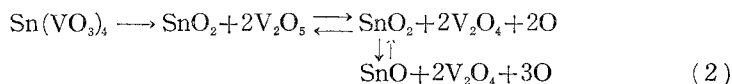
$\Delta S_T$ :  $T^{\circ}\text{K}$  におけるエントロピー増大

$\Delta C_P$ : 恒圧  $P$  における熱容量の差

また触媒作用としては、キナルジンの酸化、キノリンの酸化と同様に、 $\text{V}_2\text{O}_5$  では



の平衡が存在するものと考えられ、また  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$  では



いずれも発生機の酸素が酸化作用にあずかり、その酸素の欠乏を空気によつて補充されて平衡が成立するものと考えられる。すなわち、 $340^{\circ}\text{C}$ でアルコールの $\text{SnO}_2$ による酸化作用<sup>12)</sup>のように、 $\text{SnO}_2$ がイソキノリンの熱分解によつて生ずる水素により還元されて $\text{SnO}$ となり、 $\text{SnO}$ が空気により酸化されて $\text{SnO}_2$ となる反応が繰返されると考えられ、 $400^{\circ}\text{C}$ 附近を中心にして、平衡が存在するものと思われる。従つて収率のよい $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ も上記の(1)、(2)の組合せによつて説明されると考えられる。

## V. 結 論

- 1) 無触媒酸化では反応温度  $400^{\circ}\text{C}$ 、理論空気量比 7.6、滴下速度 2 g/hr のとき、シンコメロン酸の収率が最高を示し、フタル酸も同様最高収率を示した。
- 2) 無触媒酸化では滴下速度がかなり収率に影響をおよぼす。
- 3)  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、単元触媒/軽石では、シンコメロン酸の収率はそれぞれ  $500\sim 550^{\circ}\text{C}$ 、 $450\sim 500^{\circ}\text{C}$  において良好である。触媒濃度によつて異なるが、無触媒酸化に比較し、余り効果的でなく  $\text{V}_2\text{O}_5$  は完全燃焼の傾向が強い。
- 4)  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3$  混合触媒/軽石では、反応温度  $400^{\circ}\text{C}$ 、理論空気量比 9、空間速度 42000、滴下速度 3.8 g/hr のとき、ピリジンの最高収率を示し、シンコメロン酸、フタル酸の収率は僅少で、脱カルボン酸の傾向が強いが、完全燃焼化は行なわれていないことを示す。
- 5)  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$  と  $\text{SnO}_2$  との混合触媒では、反応温度  $400^{\circ}\text{C}$  附近がよく、また  $400^{\circ}\text{C}$  では  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 : \text{SnO}_2$  モル比が  $1:3 > 1:1 >$  無触媒の順に収率が低下する。また  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$  の場合には、 $400^{\circ}\text{C}$ 、空間速度 20300、滴下速度 3.1 g/hr のときは、最高収率(46%)を示し、反応時間は 1~2 hr が一般によい。
- 6) 熱力学的に  $400\sim 1000^{\circ}\text{K}$  の範囲では、ピリジン、シンコメロン酸、フタル酸の生成可能なることが分る。

終りに当り、本実験において援助された早馬諒、佐藤博司、米沢健次工学士に感謝の意を表わし、また元素分析については、東工大有機化学教室並びに永廻研究室の皆様へ謝意を表わし、最後に色々と御指導をいただいた佐藤久次教授に感謝の意を表わす。

(日本化学会第十一年会発表、東大)

(昭和 32 年 4 月 30 日受理)

12) Mailhe: Chem. Ztg., 33, 30 (1909).

T. W. Mellor: Compre. Treat. Inorg. & Theor. Chem; VII, 491 (1927).